

## FLAME-RETARDED POLYPROPYLENE TEREPHTHALATE RESIN COMPOSITION AND MOLDING PRODUCT

Publication number: JP2000169681

Publication date: 2000-06-20

Inventor: YAMAUCHI KOJI; MATSUMOTO HIDEKI; SHIKAMATA AKINORI

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- international: C08K3/00; C08K3/02; C08K9/04; C08L67/02; C08L71/12; C08L101/00; C08K3/00; C08K9/00; C08L67/00; C08L71/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L67/02; C08K3/00; C08K3/02; C08K9/04; C08L71/12; C08L101/00; C08L27/12; C08L67/02; C08L71/12; C08L81/02; C08L83/04; C08L101/00

- European:

Application number: JP19980343475 19981202

Priority number(s): JP19980343475 19981202

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2000169681

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a flame-retarded resin composition having excellent flame retardance and moldability, capable of controlling reduction in mechanical characteristics when treated in a high-temperature high-humidity state, having excellent recycling properties, suitable for automobile, electric/electronic parts. **SOLUTION:** This composition is obtained by mixing (A) 100 pts.wt. of a polypropylene terephthalate resin with (B) 0.1-20 pts.wt. of red phosphorus having 0.1-1,000  $\mu$  S/cm electric conductivity (the electric conductivity of extracted solution with water is measured by adding 100 mL pure water pure water to 5 g red phosphorus, extracting at 121 deg.C for 100 hours, filtering red phosphorus and diluting the filtrate into 250 mL).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-169681  
(P2000-169681A)

(43)公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 67/02  
C 0 8 K 3/00  
3/02  
9/04  
C 0 8 L 71/12

識別記号

F I  
C 0 8 L 67/02  
C 0 8 K 3/00  
3/02  
9/04  
C 0 8 L 71/12

デマコード(参考)  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-343475

(22)出願日 平成10年12月2日(1998.12.2)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 山内 幸二

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 松本 英樹

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 鹿又 昭紀

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性ポリプロピレンテレフタレート樹脂組成物および成形品

(57)【要約】

【課題】難燃性、成形性に優れ、高温高湿状態で処理したときの機械特性の低下が抑制され、かつリサイクル性に優れ、自動車、電気・電子部品に好適な難燃性樹脂組成物を得ることを課題とする。

【解決手段】(A)ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(B)導電率が0.1~1000μS/cmの赤磷0.1~20重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物。(ただし、導電率は赤磷5gに純水100mLを加え、121°Cで100時間抽出処理し、赤磷をろ過した後ろ液を250mLに希釈した抽出水の導電率とする。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(B) 導電率が0.1～1000μS/cmの赤鱗0.1～20重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物。(ただし、導電率は赤鱗5gに純水100mLを加え、121℃で100時間抽出処理し、赤鱗をろ過した後ろ液を250mLに希釈した抽出水の導電率とする。)

【請求項2】 ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(C) ポリエチレンテレフタレート樹脂および/またはフェノキシ樹脂5～100重量部をさらに配合してなる請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(D) 空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量が70%以下の樹脂5～100重量部をさらに配合してなる請求項1または2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 (D) 空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量が70%以下の樹脂が、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、液晶性ポリエステルから選ばれる一種または二種以上の樹脂である請求項3記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 赤鱗(B)が未粉碎赤鱗でありかつ熱硬化性樹脂で被覆された赤鱗である請求項1～4いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して充填材5～140重量部をさらに配合してなる請求項1～5のいずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】 ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対してフッ素系樹脂および/またはシリコーン系化合物0.01～10重量部をさらに配合してなる請求項1～6のいずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)および導電率が0.1～1000μS/cmの赤鱗(B)を押出機で溶融混練することにより請求項1～7のいずれか記載の樹脂組成物を製造することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項9】 ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)の一部および導電率が0.1～1000μS/cmの赤鱗(B)を一旦溶融混練して赤鱗濃度の高い樹脂組成物(E)を製造し、残りのポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)および赤鱗濃度の高い樹脂組成物(E)を押出機で溶融混練することにより請求項1～7のいずれか記載の難燃性樹脂組成物を製造することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項10】 請求項1～7いずれか記載の難燃性樹脂組成物からなる成形品。

【請求項11】 成形品が機械機構部品、電気電子部品ま

たは自動車部品である請求項10記載の成形品。

【請求項12】 (A) ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(B) 導電率が0.1～1000μS/cmの赤鱗を20重量部超200部以下配合してなるポリプロピレンテレフタレート樹脂用難燃剤。(ただし、導電率は赤鱗5gに純水100mLを加え、121℃で100時間抽出処理し、赤鱗をろ過した後ろ液を250mLに希釈した抽出水の導電率とする。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性、成形性に優れ、高温高湿状態で処理したときの機械特性の低下が抑制され、かつリサイクル性に優れ、自動車、電気・電子部品に好適な難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表される熱可塑性ポリエステルは機械特性、耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気的特性に優れているので自動車、電気・電子部品などの広い分野で使用されている。

【0003】 一方、これらポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートは本質的に可燃性であるため、自動車、電気・電子部品用材料として使用するには一般的の化学的、物理的諸特性のバランス以外に火炎に対する安全性、すなわち難燃性が要求される。

【0004】 さらに自動車、電気・電子機器については、近年の高集積化、小型化の流れから、これらの用途に使用される部品も小型化が必要であり、その結果、材料の良成形性が要求される。さらに成形品の小型化により、高度な寸法安定性が要求される。

【0005】 また自動車、電気・電子機器の高集積化により機器内部が高温・高湿になることから、高度な耐熱性および耐湿熱特性が要求される。

【0006】 さらに近年の地球環境負荷低減の流れから、樹脂材料のリサイクル性の向上も大きな課題である。

【0007】 すなわち近年、自動車、電気・電子部品用途に使用される樹脂材料に対する要求特性として、難燃性は必須条件であるが、良成形性、優れた寸法精度、優れた耐熱性、耐湿熱特性、さらにリサイクル性が要求される。

【0008】 ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに難燃性を付与する方法としては、難燃剤としてハロゲン系有機化合物、さらに難燃助剤としてアンチモン化合物を樹脂にコンパウンドする方法が一般的である。しかしながら、この方法には、燃焼の際の発煙量が多い傾向があり、近年これらハロゲンを全く含まない難燃剤を用いることが強く望まれるようになった。

【0009】 ハロゲン系難燃剤を使用せずにポリエチ

ンテレフタレートを難燃化する方法として赤燐を配合する方法が、特開昭58-108248号公報に開示されている。ポリエチレンテレフタレート樹脂は赤燐の配合だけで難燃性を付与できるものの、ポリエチレンテレフタレート自身が耐湿熱性に劣るという欠点を有しているため、これに赤燐を配合すると、赤燐の加水分解物である燐酸が触媒となり、さらに湿熱性が低下するという問題点およびリサイクル性が低下するという問題点を有していた。またポリエチレンテレフタレートは結晶化速度が遅いため、成形性に劣るという本質的問題点を有しているが、赤燐の配合によりさらに成形性が低下するという問題点を有していた。

【0010】一方ポリブチレンテレフタレートを難燃化する方法として、メラミンシアヌール酸塩と燐系難燃剤を配合する方法が特開平3-281652号公報に開示されている。ポリブチレンテレフタレート樹脂はポリエチレンテレフタレート樹脂とは異なり、赤燐のみの配合では難燃性は付与できないが、赤燐とメラミンシアヌール酸塩との併用により、難燃性が得られるものの、燐系難燃剤およびメラミンシアヌール酸塩を多量に配合する必要があった。そのため難燃性を示す樹脂組成物はポリブチレンテレフタレート樹脂本来の機械特性が損なわれるという問題、耐湿熱特性が顕著に低下するという問題、難燃剤を多量に配合するためリサイクル性が低下するという問題点、特に湿熱処理により機械特性が低下するばかりではなく、湿熱処理により成形品表面に白色ブリード物が発生するという問題点を有していた。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】すなわち本発明は、非ハロゲン系難燃剤を使用し、難燃性に優れるとともに、成形性に優れ、高温高湿状態で処理したときの機械特性の低下が抑制され、かつリサイクル性に優れ、自動車、電気・電子部品に好適な難燃性樹脂組成物を得ることを課題とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは以上の状況を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、ポリエステルの中で、特にポリプロピレンテレフタレート樹脂に特定の導電率を有する赤燐を配合することで高度に優れた難燃性、すなわち薄肉成形品(1/32")においても高度に優れた難燃性を有し、機械特性に優れ、特異的に耐湿熱処理による機械特性低下が少なく、かつリサイクル性が改良された難燃性樹脂組成物が得られることを見いだし、本発明に到達した。

【0013】すなわち本発明は、(A)ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(B)導電率が0.1~1000μS/cmの赤燐0.1~20重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物、(ただし、導電率は赤燐5gに純水100mLを加え、121℃で100時間抽出処理し、赤燐をろ過した後ろ液を250mLに希釈した抽出水の導電率とする。)

に希釈した抽出水の導電率とする。)

ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(C)ポリエチレンテレフタレート樹脂および/またはフェノキシ樹脂5~100重量部をさらに配合してなる上記難燃性樹脂組成物、ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(D)空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量が70%以下の樹脂5~100重量部をさらに配合してなる上記難燃性樹脂組成物、(D)空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量が70%以下の樹脂が、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、液晶性ポリエステルから選ばれる一種または二種以上の樹脂である上記難燃性樹脂組成物、赤燐(B)が未粉碎赤燐でありかつ熱硬化性樹脂で被覆された赤燐である上記難燃性樹脂組成物、ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して充填材5~140重量部をさらに配合してなる上記難燃性樹脂組成物、ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対してフッ素系樹脂あるいはシリコーン系化合物0.01~10重量部をさらに配合してなる上記難燃性樹脂組成物、ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)および導電率が0.1~1000μS/cmの赤燐(B)を押出機で溶融混練することにより上記樹脂組成物を製造することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法、ポリプロピレンテレフタレート樹脂

(A)の一部および導電率が0.1~1000μS/cmの赤燐(B)を一旦溶融混練して赤燐濃度の高い樹脂組成物(E)を製造し、残りのポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)および赤燐濃度の高い樹脂組成物

(E)を押出機で溶融混練することにより上記難燃性樹脂組成物を製造することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法、さらに本発明は、上記樹脂組成物からなる成形品、成形品が機械機構部品、電気電子部品または自動車部品である上記成形品、および本発明は、(A)ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、(B)導電率が0.1~1000μS/cmの赤燐を20重量部超200部以下配合してなるポリプロピレンテレフタレート用難燃剤である。

【0014】(ただし、導電率は赤燐5gに純水100mLを加え、121℃で100時間抽出処理し、赤燐をろ過した後ろ液を250mLに希釈した抽出水の導電率とする。)

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の難燃性樹脂組成物について具体的に説明する。

【0016】本発明のポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)とは、テレフタル酸を酸成分に、1,3-ブロピレングリコールをグリコール成分に用いた熱可塑性ポリエステルを指すが、このほかに本発明の目的を損なわ

ない範囲で酸成分としてイソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シウ酸、アジピン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などを、グリコール成分として、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール-Aのエチレンオキシド付加物などを一部用いることができる。

【0017】共重合する場合の共重合量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に制限はないが、通常酸成分の30モル%以下、あるいはグリコール成分の30モル%以下であることが好ましい。

【0018】本発明に用いるポリプロピレンテレフタレート樹脂の製造方法については特に限定するものではなく、公知のポリエステルの重縮合方法に準じて製造できる。

【0019】このようなポリプロピレンテレフタレート樹脂の分子量は特に制限はないが、通常フェノール/テトラクロロエタン=1/1の混合溶液を用いて25℃で測定した固有粘度( $d_1/g$ )が0.10~3.00のものを使用することができ、好ましくは0.25~2.50、特に好ましくは0.40~2.25のものが用いられる。本発明で使用される赤鱗(B)は、そのままでは不安定であり、また、水に徐々に溶解したり、水と徐々に反応する性質を有するので、これを防止する処理を施したもののが好ましく用いられる。このような赤鱗の処理方法としては、特開平5-229806号公報に記載の如く赤鱗の粉碎を行わず、赤鱗表面に水や酸素との反応性が高い破碎面を形成させずに赤鱗を微粒子化する方法、赤鱗に水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを微量添加して赤鱗の酸化を触媒的に抑制する方法、赤鱗をパラフィンやワックスで被覆し、水分との接触を抑制する方法、 $\epsilon$ -カプロラクタムやトリオキサンと混合することにより安定化させる方法、赤鱗をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、赤鱗を銅、ニッケル、銀、鉄、アルミニウムおよびチタンなどの金属塩の水溶液で処理して、赤鱗表面に金属リン化合物を析出させて安定化させる方法、赤鱗を水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛などで被覆する方法、赤鱗表面に鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、スズなどで無電解メッキ被覆することにより安定化させる方法およびこれらを組合せた方法が挙げられるが、好ましくは、赤鱗の粉碎を行わずに赤鱗表面に破碎面を形成させずに赤鱗を微粒子化する方法、赤鱗をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、赤鱗を水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛、などで被覆することにより安定化させる方法であり、特に好ましくは、赤鱗の粉碎を行わず、表面に破碎

面を形成させずに赤鱗を微粒子化する方法、赤鱗をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法あるいはこれらの両者を組み合わせた方法である。これらの熱硬化性樹脂の中で、フェノール系熱硬化性樹脂、エポキシ系熱硬化性樹脂で被覆された赤鱗が耐湿性の面から好ましく使用することができ、特に好ましくはフェノール系熱硬化性樹脂で被覆された赤鱗である。

【0020】なお、本発明において用いる赤鱗として好ましい赤鱗である未粉碎赤鱗は、破碎面を形成させずに製造された赤鱗を指す。

【0021】また樹脂に配合される前の赤鱗の平均粒径は、難燃性、機械特性、耐湿熱特性およびリサイクル使用時の粉碎による赤鱗の化学的・物理的劣化を抑える点から35~0.01 $\mu\text{m}$ のものが好ましく、さらに好ましくは、30~0.1 $\mu\text{m}$ のものである。

【0022】なお赤鱗の平均粒径は、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置により測定することができる。粒度分布測定装置には、湿式法と乾式法があるが、いずれを用いてもかまわない。湿式法の場合は、赤鱗の分散溶媒として、水を使用することができる。この時アルコールや中性洗剤により赤鱗表面処理を行ってもよい。また分散剤として、ヘキサメチレン酸ナトリウムやピロ磷酸ナトリウムなどの磷酸塩を使用することも可能である。また分散装置として超音波バスを使用することも可能である。

【0023】また本発明で使用される赤鱗の平均粒径は上記のごとくであるが、赤鱗中に含有される粒径の大きな赤鱗、すなわち粒径が75 $\mu\text{m}$ 以上の赤鱗は、難燃性、機械的特性、耐湿熱性、リサイクル性を著しく低下させるため、粒径が75 $\mu\text{m}$ 以上の赤鱗は分級等により除去することが好ましい。粒径が75 $\mu\text{m}$ 以上の赤鱗含量は、難燃性、機械的特性、耐湿熱性、リサイクル性の面から、10重量%以下が好ましく、さらに好ましくは8重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。下限に特に制限はないが、0に近いほど好ましい。

【0024】ここで赤鱗に含有される粒径が75 $\mu\text{m}$ 以上の赤鱗含量は、75 $\mu\text{m}$ のメッシュにより分級することで測定することができる。すなわち赤鱗100gを75 $\mu\text{m}$ のメッシュで分級した時の残さ量A(g)より、粒径が75 $\mu\text{m}$ 以上の赤鱗含量はA/100×100(%)より算出することができる。

【0025】また、本発明で使用される赤鱗(B)の熱水中で抽出処理した時の導電率(ここで導電率は赤鱗5gに純水100mLを加え、例えばオートクレーブ中で、121℃で100時間抽出処理し、赤鱗ろ過後のろ液を250mLに希釈した抽出水の導電率を測定する)は、得られる成形品の耐湿性、機械的強度、電気特性、およびリサイクル性の点から通常0.1~1000 $\mu\text{S}$

/cmであり、好ましくは0.1~800μS/cm、さらに好ましくは0.1~500μS/cmである。

【0026】このような好ましい赤焼の市販品としては、焼化学工業社製“ノーバエクセル140”、“ノーバエクセルF5”およびこれらの市販品と同等品が挙げられる。

【0027】本発明における導電率が0.1~1000μS/cmの赤焼(B)の添加量は、ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.1~15重量部、より好ましくは1~10重量部、さらに好ましくは2~8重量部である。なかでも3~5重量部が、特に好ましい。

【0028】本発明ではさらにポリエチレンテレフタレート樹脂および/またはフェノキシ樹脂(C)を配合すると、ポリプロピレンテレフタレート樹脂を難燃化するために必要な赤焼(B)の添加量が低減できること、低比重化が可能となること、耐熱性が向上すること、さらに耐湿熱特性、電気特性の一つである耐トラッキング性が向上すること、成形品の表面外観が向上するなどの特長があることを見いだした。

【0029】このようなポリエチレンテレフタレート樹脂(C)としては、テレフタル酸を酸成分に、エチレングリコールをグリコール成分に用いた、主鎖にエステル結合を有する高分子量の熱可塑性ポリエステルが挙げられるが、その他の共重合可能な成分を共重合することも可能である。例えば酸成分として、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シウ酸、アジピン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などを、グリコール成分として、プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物などを一部用いることもできる。

【0030】上記のような他成分を共重合する場合の共重合量は、ポリエチレンテレフタレート樹脂の特性を大きく損なわない範囲であれば特に制限はないが、ジカルボン酸単位とグリコール単位の総モル数に対し、0~30モル%程度であることが好ましく、より好ましくは0~25モル%程度であり、さらに好ましくは0~20モル%程度である。

【0031】本発明に用いるポリエチレンテレフタレート樹脂は、フェノール/テトラクロロエタンの1:1の混合溶媒を用いて25℃で測定した固有粘度が0.25~3.00、特に0.40~2.25の範囲にあるものが好適である。

【0032】また本発明のフェノキシ樹脂(C)とは芳香族二価フェノール系化合物とエピクロルヒドリンとを各種の配合割合で反応させることにより得られ、この配合割合による分子量は異なる。フェノキシ樹脂またはフェノキシ共重合体の分子量は特に制限はないが、数平均

分子量が100~1000000のものであり、好ましくは数平均分子量が5000~50000のもの、さらに好ましくは8000~30000のものである。

【0033】ここで数平均分子量はテトラヒドラフラン溶液、ポリスチレン標準サンプルを使用することによりゲルペーミエションクロマトグラフィ法で測定できる。

【0034】ここで二価フェノール系化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等が使用でき、これら単独あるいは混合物として使用することができる。

【0035】また、形状は特に制限されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状などいずれも使用できる。

【0036】上記フェノキシ系樹脂は必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。

【0037】本発明で使用されるポリエチレンテレフタレート樹脂および/またはフェノキシ樹脂(C)は、それぞれ単独で使用しても、両方を併用してもよいが、ポリエチレンテレフタレート樹脂とフェノキシ樹脂を併用することが好ましい。

【0038】ポリエチレンテレフタレート樹脂および/またはフェノキシ樹脂の添加量はポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、5~100重量部であり、好ましくは8~90重量部、より好ましくは10~80重量部である。

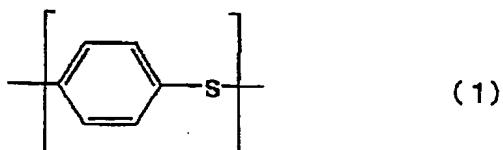
【0039】また本発明ではポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)に空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量が70%以下の樹脂(D)配合すると、ポリプロピレンテレフタレート樹脂を難燃化するために必要な赤焼(B)の添加量が顕著に低減できること、耐熱性、機械特性、成形性が向上すること、さらに耐湿熱特性、リサイクル性が向上すること、成形品の表面外観が向上するなどの効果があることを見いだした。

【0040】(D)空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量が70%以下の樹脂とは、空気中での示差熱重量同時測定装置(セイコー電子工業社製、Tg/DTA-200)を用いて、30~900℃の温度領域を40℃/分の昇温速度

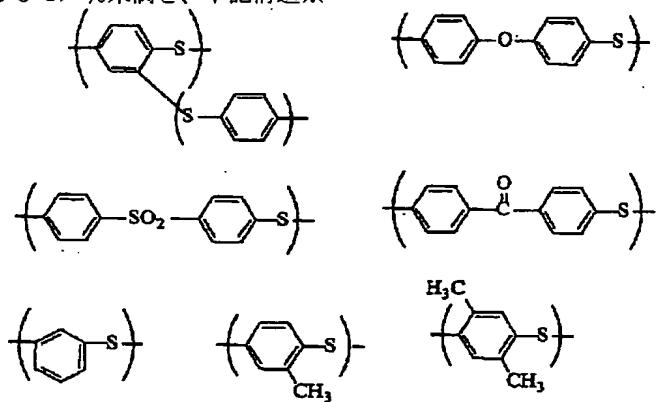
で行った加熱試験において、600℃での重量減量が70%以下のものが好ましく、とりわけ60%以下のものが好ましい。

【0041】600℃での重量減量が70%以下の樹脂であれば、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であっても特に制限はない。

【0042】本発明の効果を十分に発揮する樹脂(D)としては、ポリプロピレンテレフタレート樹脂との相溶性およびポリプロピレンテレフタレート樹脂に配合する\*



含有するポリマーが挙げられ、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体が耐熱性の点から好ましい。またポリフェニレンスルフィド樹脂は、その繰り返し単位の30モル%未満を、下記構造※

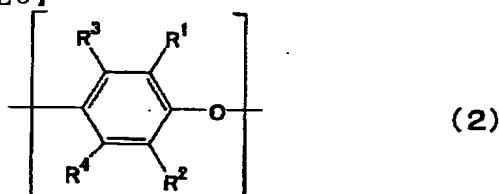


【0045】このようなポリフェニレンスルフィド樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば、特に制限はないが、通常50～20000ボアズ(320℃、剪断速度1.0sec<sup>-1</sup>)のものが使用される。

【0046】また本発明のポリフェニレンオキシド(ポリフェニレンエーテル)(以下PPOと略す)とは、例えば、一般式(2)で表される重合体であって、下記一般式(2)で表される重合体の1種単独であっても2種以上が組み合わされた共重合体であってもよい。

【0047】

【化3】



(上記式中R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ同一でも相異なる水素原子、アルキル基、アルコキシ基、芳香族残基を表す。)

\* 際の、生産性、プロセス温度の面から、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、フェノール樹脂、液晶性ポリエスチル、ポリカーボネート樹脂から選ばれた1種以上の樹脂(D)を用いることが特に好ましい。

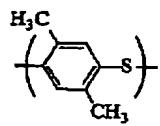
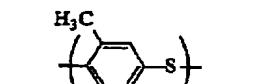
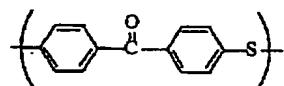
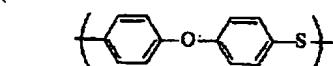
【0043】ここで本発明のポリフェニレンスルフィドとしては、実質的に下記一般式(1)で表される繰り返し単位を、

【化1】

※式を有する繰り返し単位で構成することが可能である。

【0044】

【化2】



【0048】上記式中R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ同一でも相異なる水素原子、アルキル基、アルコキシ基、芳香族残基を表すが、具体的にはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>が炭素数1～4のアルキル基であり、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>が水素原子もしくは炭素数1～4のアルキル基である。例えば、ポリ(2,6ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテルなどが挙げられる。

またPPO共重合体としては上記ポリフェニレンエーテルからなる繰り返し単位中にアルキル三置換フェノール、例えば2,3,6-トリメチルフェノールを一部含有する共重合体を挙げることができる。また空気中の加熱試験(昇温速度40℃/分)において、500℃での残さ量が20%以上であれば、にスチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化

合物グラフト化ポリフェニレンエーテルとしては上記PPOにスチレン系化合物として、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどをグラフトして得られる共重合体である。

【0049】本発明で使用されるフェノール樹脂とは、フェノール性水酸基を複数有する高分子であれば任意であり、例えばノボラック型、レゾール型および熱反応型の樹脂、あるいはこれらを変性した樹脂が挙げられる。これらは硬化剤未添加の未硬化樹脂、半硬化樹脂、あるいは硬化樹脂であってもよい。中でも、硬化剤未添加で、非熱反応性であるフェノールノボラック樹脂が難燃性、機械特性、経済性の点で好ましい。

【0050】また、形状は特に制限されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状などいずれも使用できる。

【0051】上記フェノール樹脂は必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。

【0052】フェノール系樹脂は特に限定するものではなく市販されているものなどが用いられる。例えば、ノボラック型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:0.7~1:0.9となるような比率で反応槽に仕込み、更にシュウ酸、塩酸、硫酸、トルエンスルホン酸等の触媒を加えた後、加熱し、所定の時間還流反応を行う。生成した水を除去するため真空脱水あるいは静置脱水し、更に残っている水と未反応のフェノール類を除去する方法により得ることができる。これらの樹脂あるいは複数の原料成分を用いることにより得られる共縮合フェノール樹脂は単独あるいは二種以上用いることができる。

【0053】また、レゾール型フェノール樹脂の場合、フェノール類とアルデヒド類のモル比を1:1~1:2となるような比率で反応槽に仕込み、水酸化ナトリウム、アンモニア水、その他の塩基性物質などの触媒を加えた後、ノボラック型フェノール樹脂と同様の反応および処理をして得ることができる。

【0054】ここで、フェノール類とはフェノール、 $\alpha$ -クレゾール、 $m$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール、チモール、 $p$ -tert-ブチルフェノール、tert-ブチルカテコール、カテコール、イソオイゲノール、 $\alpha$ -メトキシフェノール、4,4'-ジヒドロキシフェニル-2,2-プロパン、サルチル酸イソアミル、サルチル酸ベンジル、サルチル酸メチル、2,6-ジ-tert-ブチル- $p$ -クレゾール等が挙げられる。これらのフェノール類は一種または二種以上用いることができる。一方、アルデヒド類とはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン、トリオキサン等が挙げられる。これらのアルデヒド類は必要に応じて一種または二種以上用いることができる。

【0055】フェノール樹脂の分子量は特に限定されないが、好ましくは数平均分子量で200~2,000で

あり、特に400~1,500の範囲のものが機械的物性、成形加工性、経済性に優れ好ましい。なおフェノール樹脂はテトラヒドラフラン溶液、ポリスチレン樹脂標準サンプルを使用することによりゲルパーセンクロマトグラフィ法で測定できる。

【0056】また本発明で使用されるフェノール樹脂は、さらにオリゴマー量を低減するために、清浄してもよい。フェノール樹脂中に含有される遊離ホルムアルデヒド量は、特に制限はないが、遊離ホルムアルデヒド量は少なければ少ないほど、難燃性樹脂組成物の滞留安定性が向上し、成形時のガス発生量は低減する。また遊離ホルムアルデヒド量を低減させると、成形品の表面外観が向上する、湿熱処理時のブリードアウトが低減されるなどの効果がある。

【0057】また、液晶性のポリエステルとしては、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、エチレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる異方性溶融相を形成するポリエステルを挙げることができる。

【0058】芳香族オキシカルボニル単位としては、例えば、 $p$ -ヒドロキシ安息香酸、 $6$ -ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成した構造単位、芳香族ジオキシ単位としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、 $t$ -ブチルハイドロキノン等から生成した構造単位、芳香族ジカルボニル単位としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等から生成した構造単位、芳香族イミノオキシ単位としては、例えば、4-アミノフェノールから生成した構造単位が挙げられる。具体的には、 $p$ -オキシ安息香酸/ポリエチレンテレフタレート、 $p$ -オキシ安息香酸/ $6$ -オキシ-2-ナフトエ酸などの液晶性ポリエステルが挙げられる。

【0059】本発明に用いられるポリカーボネート樹脂としては、芳香族二価フェノール系化合物とホスゲン、または炭酸ジエステルとを反応させることにより得られ、該芳香族ホモまたはコポリカーボネート樹脂は、粘度平均分子量が10000~1000000の範囲のものである。ここで二価フェノール系化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が使用でき、これら単独あるいは混合物として使用す

ことができる。

【0060】これら本発明で使用される(D)空気中の加熱試験(昇温速度40°C/分)において、600°Cでの重量減量が70%以下の樹脂の添加量は、ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して、5~100重量部であり、好ましくは8~90重量部、より好ましくは10~80重量部である。

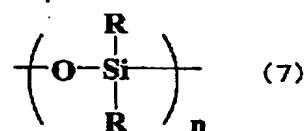
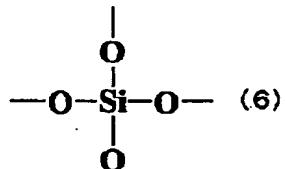
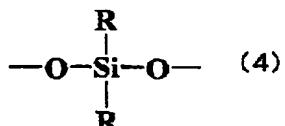
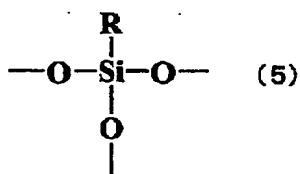
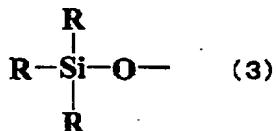
【0061】また本発明の難燃性樹脂組成物はさらに充填材を添加することにより、強度、剛性、耐熱性などを大幅に向上させることができる。かかる充填材の形状としては纖維状、粒状などの非纖維状のいずれでもよく、併用することも可能である。

【0062】このような充填材の具体例としては、ガラス纖維、炭素纖維、金属纖維、アラミド纖維、アスベスト、チタン酸カリウムウィスカ、ワラステナイト、ガラスフレーク、ガラスピーズ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化アルミニウムなどが挙げられ、なかでもショップドストランドタイプのガラス纖維が好ましく用いられる。

【0063】これらの添加量はポリプロピレンテレフタレート(A)100重量部に対して5~140重量部が好ましく、特に好ましくは5~100重量部である。

【0064】また本発明の難燃性樹脂組成物はさらにフッ素系樹脂および/またはシリコーン系化合物を添加すると燃焼時の液滴の落下(ドリップ)が抑制され、難燃性が向上するだけでなく、これらの化合物の配合により、耐熱温度および衝撃強度が向上することを見いだした。

【0065】そのようなフッ素系樹脂としては、ポリテ\*



【0069】本発明に使用されるシリコーンオイルとは、下記一般式(7)で表されるものである(ここで、Rはアルキル基またはフェニル基を表し、nは1以上の整数である。)。使用するシリコーンオイルは、0.65~100000センチトーカスの粘度のものが好ましいが、上記のシリコーンオイルである限り、それに限定されるものではない。

【0070】

【化5】

\* トラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、(トトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、(トトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)共重合体、(トトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、(ヘキサフルオロプロピレン/プロピレン)共重合体、ポリビニリデンフルオライド、(ビニリデンフルオライド/エチレン)共重合体などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、(トトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)共重合体、(トトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、(トトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、ポリビニリデンフルオライドが好ましく、特にポリテトラフルオロエチレン、(トトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体が好ましい。

【0066】またシリコーン系化合物とは、シリコーン樹脂および/またはシリコーンオイルのことである。

【0067】本発明に使用されるシリコーン樹脂とは、下記一般式(3)~(6)で表される単位およびこれらの混合物から選ばれる化学的に結合されたシロキサン単位(ここで、Rはそれぞれ飽和または不飽和一価炭化水素基、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アリール基、ビニルまたはアリル基から選ばれる基を表す)からなるポリオルガノシロキサンであり、室温で約200~300000000センチポイズの粘度のものが好ましいが、上記のシリコーン樹脂である限り、それに限定されるものではない。

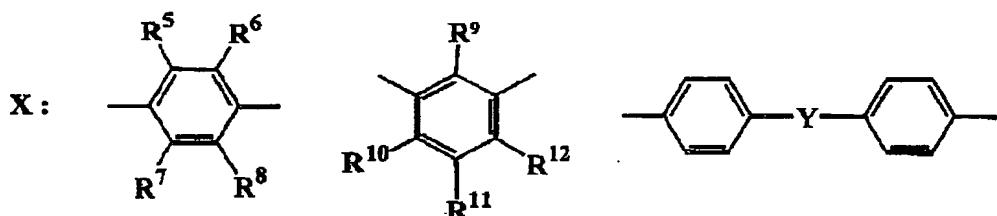
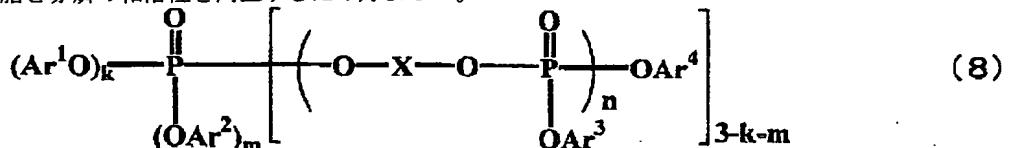
【0068】

【化4】

【0071】本発明ではシリコーン系化合物として、シリコーン樹脂および/またはシリコーンオイルを使用することができるが、難燃性、耐熱性、耐ブリードアウト特性、耐接点汚染性、湿熱処理後の電気特性低下の面か

## 6 シリコーン樹脂が好きらしい

【0072】また本発明の難燃性樹脂組成物はさらに燐酸エチルを配合すると、難燃性樹脂組成物の流動性、成形性、難燃性が向上し、さらにポリプロピレンテレフタレート樹脂と赤燐の相溶性を向上するため好ましい。



【0075】(上記式中、 $R^1 \sim R^5$  は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。また $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換されたフェニル基を表す。また、Yは直接結合、O、S、 $SO_2$ 、C( $CH_3$ )<sub>2</sub>、 $CH_2$ 、 $CHPh$ を表し、Phはフェニル基を表す。またnは0以上の整数である。またk、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+mは0以上2以下の整数である。)

【0076】まず前記式(8)で表される難燃剤の構造について説明する。前記式(1)の式中nは0以上の整数であり、好ましくは0~10、特に好ましくは0~5である。上限は難燃性の点から40以下が好ましい。

【0077】また  $k$ 、 $m$  は、それぞれ 0 以上 2 以下の整数であり、かつ  $k+m$  は、0 以上 2 以下の整数であるが、好ましくは  $k$ 、 $m$  はそれぞれ 0 以上 1 以下の整数、特に好ましくは  $k$ 、 $m$  はそれぞれ 1 である。

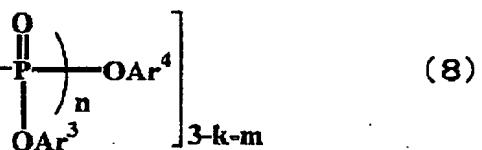
【0078】また前記式(1)の式中、 $R^1 \sim R^5$ は同一または相異なる水素または炭素数1～5のアルキル基を表す。ここで炭素数1～5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-イソブロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、2-イソブロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、3-イソブロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、ネオイソブロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

【0079】また  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  は同一または相異なる芳香族基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換された芳香族基を表す。かかる芳香族基と

\* 【0073】本発明で使用される磷酸エステルとは、下記式(8)で表されるものである。

[0074]

【化6】



しては、ベンゼン骨格、ナフタレン骨格、インデン骨格、アントラセン骨格を有する芳香族基が挙げられながらもベンゼン骨格、あるいはナフタレン骨格を有するものが好ましい。これらはハロゲンを含有しない有機残基（好ましくは炭素数1～8の有機残基）で置換されていてもよく、置換基の数にも特に制限はないが、1～3個であることが好ましい。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などの芳香族基が挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

【0080】またYは直接結合、O、S、SO<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、CHPhを表し、Phはフェニル基を表す。

【0081】このような磷酸エステルとしては、大八化学社製“PX-200”、“PX-201”、“CR-733S”、“CR-741”、“CR747”、“TCP”、“TXP”、“CDP”、“TPP”を使用することができる。

【0082】また本発明においては2種以上の燐酸エステルの混合物であってもよい。

【0083】上記燐酸エステルの使用量はポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、通常0.1～30重量部、好ましくは0.5～25重量部、さらに好ましくは1～20重量部である。

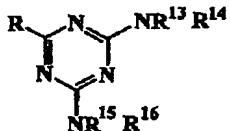
【0084】上記燐酸エステルの使用量が少なすぎると流動性、成形性、難燃性の向上効果が認められず、また多すぎると成形品の機械的物性や耐熱性が損なわれるため好ましくない。

【0085】本発明の難燃性樹脂組成物はさらにカーボンブラックを配合することができる。一般にカーボンブ

シラックを配合すると、難燃性は低下するが、本発明の難燃性樹脂組成物ではカーボンブラックを配合すると逆に難燃性が向上することを見いだした。

【0086】本発明で使用されるカーボンブラックとは、プラスチックスに一般に配合しうる顔料であり、カーボンブラックの添加量は、0.01～30重量部であり、好ましくは0.02～18重量部、さらに好ましくは0.03～15重量部であり、多すぎると機械特性を損なうため好ましくない。

【0087】本発明の難燃性樹脂組成物はさらにヒンダードフェノール系の安定剤を併用すると長期間高温にさらされても極めて良好な耐加水分解性が維持されることが見いだされた。このような安定剤としては例えば、トリエチレングリコールービス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールービス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペントエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオージエチレンビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビスもしくはトリス(3-t-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、N,N'-ヘキサメチレンビス\*



(9)

【0093】前記一般式(9)においてR<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は同一または相異なる水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、または-CONH<sub>2</sub>である。ここでアリール基としては炭素数6～15のもの、アルキル基としては炭素数1～10のもの、アラルキル基としては炭素数7～16のもの、シクロアルキル基としては炭素数4～15のものが好ましい。また、Rは上式中の-NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>または-NR<sup>15</sup>～R<sup>16</sup>と同一の基、またはこれらと独立に水素、アリール基、アルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、-NH<sub>2</sub>、または-CONH<sub>2</sub>から選ばれた基であり、ここでアリール基としては炭素数6～15のもの、アルキル基としては炭素数1～10のもの、アラルキル基としては炭素数7～16のもの、シクロアルキル基としては炭素数4～15のものが好ましい。

【0094】R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>の具体的な例

\* (3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド)、N,N'-トリメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナマミド)などが挙げられる。

【0088】本発明においては、このようなヒンダードフェノール系安定剤を必要に応じて添加することができるが、その際のヒンダードフェノール系安定剤の添加量は通常、熱可塑性ポリエステル樹脂(A)100重量部に対し0.01～3重量部、好ましくは0.02～2重量部、更に好ましくは0.03～0.5重量部である。

【0089】さらに本発明の難燃性樹脂組成物は、さらにトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩を配合すると難燃性、耐湿熱特性が向上するため好ましい。

【0090】このようなトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩とはシアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との付加物であり、通常は1対1(モル比)さらにトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩とは、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との付加物であり、通常は1対1(モル比)、場合により1対2(モル比)の組成を有する付加物である。トリアジン系化合物のうち、シアヌール酸またはイソシアヌール酸と塩を形成しないものは除外される。

【0091】上記トリアジン系化合物としては下記一般式(9)で表される化合物等が挙げられる。

【0092】

【化7】

としては水素、フェニル基、p-トルイル基、α-ナフチル基、β-ナフチル基、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-メチル-1-ペンチル基、4-メチル-1-シクロヘキシル基、アミド基などが挙げられるが、中でも水素、フェニル基、メチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、ベンジル基、アミド基が好ましい。

【0095】また、Rの具体的な例としてはアミノ基、アミド基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノ(ヒドロキシメチル)アミノ基、ジ(ヒドロキシメチル)アミノ基、モノ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(メトキシメチル)アミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、水

素、フェニル基、p-トルイル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ベンジル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、2-メチル-1-ペンチル基、4-メチル-1-シクロヘキシル基などが挙げられるが、中でも水素、アミノ基、アミド基、メチル基、モノ(ヒドロキシメチル)アミノ基、ジ(ヒドロキシメチル)アミノ基、モノ(メトキシメチル)アミノ基、ジ(メトキシメチル)アミノ基、フェニル基、ベンジル基が好ましい。

【0096】前記一般式(9)で表わされる化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩のうち、特にメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2-アミド-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、モノ(ヒドロキシメチル)メラミン、ジ(ヒドロキシメチル)メラミン、トリ(ヒドロキシメチル)メラミンの塩が好ましく、とりわけメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミンの塩が好ましい。

【0097】トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩は、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーとなし、良好混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥して得られる粉末であり、単なる混合物とは異なる。この塩は完全に純粋である必要は無く、多少未反応のトリアジン系化合物ないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していても良い。

【0098】また、樹脂に配合される前の塩の平均粒径は、成形品の難燃性、機械的強度や表面性の点から100~0.01μmが好ましく、さらに好ましくは80~10μmである。また、上記塩の分散性が悪い場合には、トリス(β-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどの分散剤を併用してもかまわない。

【0099】上記塩の使用量はポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して通常、0.01~50重量部、好ましくは0.1~40重量部、さらに好ましくは0.5~30重量部である。

【0100】本発明の難燃性樹脂組成物はさらに赤磷の安定剤として金属酸化物を添加することにより、押出し、成形時の安定性や強度、耐熱性などを向上させることができる。このような金属酸化物の具体例としては、酸化カドミウム、酸化亜鉛、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化スズおよび酸化チタンなどが挙げられるが、なかでも酸化カドミウム、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化チタンが好ましく、さらに好ましくは酸化第一銅、酸化第二銅、酸化チタン、特に好ましくは酸化チタンである。

【0101】特に酸化チタンは赤磷の安定剤としてだけ

でなく、得られる樹脂組成物の非着色性や赤磷の分散性を向上させる効果を有する。

【0102】金属酸化物の添加量は機械物性、成形性の面からポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)100重量部に対して0.01~20重量部が好ましく、特に好ましくは0.1~10重量部である。

【0103】また本発明のではさらにエラストマーを配合することにより、難燃性を低下させることなく、湿熱時の耐ブリードアウト性、湿熱時の耐接点汚染性が向上でき、さらに機械特性、リサイクル性を向上でき、特に湿熱処理による衝撃強度の低下やブリードアウトの発生を抑制することができる。また通常エラストマーを配合すると難燃性は低下するが、本発明の難燃性樹脂組成物では、難燃性が低下しない点が特長である。

【0104】このようなエラストマーとしては、ガラス転移温度が室温(30°C)以下の中であれば特に制限はないが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、スチレン樹脂、スチレン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)などのスチレン系樹脂などのポリオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエスチルエラストマー等のエラストマー、あるいはこれら合成樹脂の2種以上の混合物が挙げられるが、なかでもエチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体が好ましく用いることができる。

【0105】上記エラストマーの添加量は、ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して0.1~100重量部、好ましくは0.5~80重量部、より好ましくは1~70重量部である。

【0106】さらに、本発明ではヒンダードフェノール系以外のリン系、イオウ系などの酸化防止剤や熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、および本発明のカーボンブラック以外の染料・顔料を含む着色剤などの通常の添加剤を1種以上添加することができる。

【0107】これらの添加量はポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対し0.01~3重量部、好ましくは0.02~2重量部、更に好ましくは0.03~0.5重量部である。

【0108】さらに、本発明の目的を損なわない範囲で

常用の各種添加成分、例えば炭素繊維、針状ワラステナイトなどの針状無機充填材、ガラスフレーク、タルク、カオリン、マイカなどの板状無機充填材、エラストマー以外の衝撃性改良材、結晶核剤、着色防止剤、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、エチレンビスステアリルアミドや高級脂肪酸エステルなどの離型剤、可塑剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、本発明以外の難燃剤などの添加剤を添加することができる。

【0109】本発明の難燃性樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。例えば、ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)、赤鱗(B)およびその他の必要な添加剤を予備混合して、またはせずに押出機などに供給して十分溶融混練することにより調製されるが、好ましくは、ハンドリング性や生産性の面から、ポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)の一部と赤鱗(B)を一旦溶融混練して実際に難燃性樹脂組成物に配合されるべき赤鱗量よりも赤鱗濃度の高い樹脂組成物(E)を製造し、残りのポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)に赤鱗濃度の高い樹脂組成物(E)およびその他の任意に用いることができる添加剤を溶融混練することにより調製される。

【0110】あるいはポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)の一部と赤鱗(B)およびその他の任意に用いることができる添加剤を一旦溶融混練して、実際に難燃性樹脂組成物に配合されるべき赤リン量よりも赤リン濃度の高い樹脂組成物(E)を製造し、残りのポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)に赤リン高濃度樹脂組成物(E)および赤リン濃度の高い樹脂組成物(E)の段階で添加した任意に用いることができる添加剤以外の添加剤を溶融混練することにより調製される。

【0111】上記のように実際に難燃性樹脂組成物に配合されるべき赤リン量よりも赤リン濃度の高い樹脂組成物(E)を製造する段階で、その他の任意に用いることができる添加剤を配合する場合、これらの任意に用いることができる添加剤はあらかじめ赤リンと混合しておくことが好ましい。

【0112】特に任意に用いることができる添加剤の中でも、赤リンの安定剤として使用される金属酸化物、特に酸化チタンを添加する場合、酸化チタンは赤リン高濃度品(E)を製造する段階で配合することが好ましく、さらにあらかじめ赤リンと酸化チタンをヘンシェルミキサー等の機械的な混合装置を用いて混合しておくと、赤リンの安定性、赤リンの分散性や得られる樹脂組成物の非着色性を向上することができる。

【0113】かかる赤鱗高濃度品(E)の赤鱗配合量は、赤鱗高濃度品の製造面、赤鱗の分散性の面、および最終的に得られる樹脂組成物の難燃性、機械特性、成形性、耐湿熱、リサイクル性の面から、赤鱗(B)の配合量は、(A)ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、20部超200部以下であり、25部

以上100部以下が好ましく、さらに好ましくは30部以上60部以下である。

【0114】また赤鱗高濃度品(E)の赤鱗配合量は最終的に得られる樹脂組成物の難燃性、機械特性、成形性、耐湿熱、リサイクル性の面から上記のごとくであるが、赤鱗高濃度品(E)の生産性、ハンドリング性、さらに赤鱗高濃度品の管理・保管、および長期にわたり倉庫内に安全に保管するためには、赤鱗(B)の配合量は

(A)ポリプロピレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、30部以上60部以下が最も好ましい。

【0115】また本発明では赤鱗高濃度品(E)としては、(A)ポリプロピレンテレフタレート樹脂のみからなる赤鱗高濃度品のみならず、その他の配合剤、例えば(C)ポリエチレンテレフタレート樹脂のみからなる赤鱗高濃度品、フェノキシ樹脂のみからなる赤鱗高濃度品、(D)特定加熱重量減量の樹脂のみからなる赤鱗高濃度品を使用しても本効果を発現するが、(A)ポリプロピレンテレフタレート樹脂からなる赤鱗高濃度品

(E)を用いると、赤鱗パウダーを使用する場合に比べ、コンパウンド時の安全性だけでなく、コンパウンド時のホスフィン発生量が低減され、さらに赤鱗の分散性が向上し、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の難燃性、機械特性、リサイクル性および電気特性が向上するという特長を有している。またポリプロピレンテレフタレートからなる赤鱗高濃度品を使用することで、赤鱗の分散性が向上するだけでなく、ポリプロピレンテレフタレート樹脂中の、各種配合剤の分散性も向上する。

【0116】そのためポリプロピレンテレフタレート樹脂からなる赤鱗高濃度品はポリプロピレンテレフタレート樹脂用難燃剤として好適に使用することができる。

【0117】かかる赤鱗濃度の高い樹脂組成物(E)は、いわゆるマスターべレットの形態で好ましく用いられるが、それに限定されず、いわゆるチップ状、粉末状、あるいはそれらの混合物の形態であってもよい。

【0118】またかかる(E)成分と配合するポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)およびその他の樹脂はペレット状であることが好ましいが、それに限定されず、いわゆるチップ状、粉末状あるいは、チップ状と粉末状の混合物であってもよい。さらに(E)成分と配合するポリプロピレンテレフタレート樹脂(A)、ポリエチレンテレフタレート樹脂および/またはフェノキシ樹脂(C)または樹脂(D)の形態、大きさ、形状はほぼ同等、あるいは互いに似通っていることが均一に混合し得る点で好ましい。難燃性樹脂組成物を製造するに際し、例えば“ユニメント”タイプのスクリューを備えた単軸押出機、二軸、三軸押出機およびニーダータイプの混練機などを用いることができる。

【0119】かくして得られる難燃性樹脂組成物および成形品は通常公知の方法で成形することができ、射出成形、押出成形、圧縮成形などの成形品、シート、フィル

ムなどのあらゆる形状の成形物品とすることができます。なかでも射出成形品用途に特に好適である。またウエルド部やヒンジ部を有する成形品やインサート成形品など複雑な形状の成形加工品、薄肉成形品にも好適であり、各種機械機構部品、電気電子部品または自動車部品に好適である。

【0120】 例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEDランプ、コネクター、ソケット、抵抗器、リーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、フライバックトランジス、フォーカスケース、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶ディスプレー部品、FDDキャリッジ、FDDシャーン、HDD部品、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサー部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品、オルタネーターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤー用ポテンショメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアーセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキバット磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラ、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスマッシャン用ワイヤーハーネス、ウインドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エン

ジンオイルフィルター、点火装置ケースなどの各種用途に有用であるが、上記の中で特に本発明の特徴、すなわち薄肉成形品の難燃性、機械特性、電気特性、耐湿熱性を活かした部品として、コネクター、コイルボビン、リレー、スイッチ、フライバックトランジス、フォーカスケースに好適に用いることができる。

## 【0121】

【実施例】以下実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ここで部とはすべて重量部をあらわす。各特性の測定方法は以下の通りである。

## 【0122】 (1) 機械特性

東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度280℃、金型温度80℃の条件で射出成形により得たダンベル試験片についてASTM D-638に従い引張降伏強度を測定した。

## 【0123】 (2) 衝撃特性

東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度280℃、金型温度80℃の条件で射出成形により得たアイソッド衝撃試験片を用い、ASTM D-648にしたがって厚さ1/4インチ(ノッチ付)のアイソッド衝撃強度を測定した。

## 【0124】 (3) 難燃性

名機M50AII-SJ射出成形機を用いて、成形温度280℃、金型温度80℃の条件で射出成形された射出成形により得た難燃性評価用試験片についてUL94に定められている評価基準に従い難燃性を評価した。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。また5本のサンプルの燃焼時間の合計を難燃性の指標とした。

## 【0125】 (4) 耐熱性(荷重たわみ温度)

東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度280℃、金型温度80℃の条件で射出成形により得た試験片を用い、ASTM-D648に従って、荷重1.82MPaにおける荷重たわみ温度を測定した。

## 【0126】 (5) 耐湿熱特性

衝撃試験片を温度121℃、湿度100%RHで120時間湿熱処理した後の衝撃強度を測定し、衝撃強度保持率(%)=(湿熱処理後の衝撃強度/湿熱処理前の衝撃強度)×100を湿熱特性の指標とした。

【0127】 また赤磷を配合した樹脂組成物は、湿熱処理により成形品表面に白粉粉末状のブリード物が観察されるという問題があった。そこで湿熱処理後の成形品表面のブリードアウト状態を目視で観察した。ブリードアウトは、○：白色析出物はほとんど観察されない、×：白色析出物が観察されるの判定で評価を行った。

## 【0128】 (6) 流動性

名機M50AII-SJ射出成形機を用いて、成形温度280℃、金型温度80℃の条件下、難燃性評価用試験片(1/32")を射出成形する際の成形下限圧を、流動性の目安とした。この値が小さいほど流動性に優れるこ

とを示す。

【0129】(7) 成形表面外観

名機M50AII-SJ射出成形機を用いて、成形温度280℃、金型温度80℃の条件で射出成形された射出成形により得た難燃性評価用試験片について表面外観を目視で観察した。表面外観に優れる（表面が平滑、かつてかりがある）ものを○、やや表面が荒れているものを×として、判定した。表面外観に優れるものほど、成形性に優れることを意味する。

【0130】(8) 結晶化特性

PERKIN ELMER社製 DSC7を用い、50～300℃の温度領域を速度20℃/分で昇温後、1分間ホールドし、300～500℃の温度領域を20℃/分で降温後、1分間ホールドした後、再度50～300℃の温度領域を速度20℃/分で昇温した時に観察されるピクトップを測定サンプルの融点(Tm)とした。

【0131】また上記測定により得られた融点(Tm)を用い、50～300℃の温度領域を速度20℃/分で昇温後、100℃/分で、先に得られた融点Tm-20℃まで降温後、30分間ホールドした際に得られる発熱ピークを測定する。この発熱ピーク面積から、半結晶化時間(t1/2)（総融解熱量に対し融解熱量が半分となる時間）を算出し、この半結晶化時間を結晶化速度の目安とした。この値が小さいほど、結晶化速度が速く、成形性に優れることを意味する。

【0132】(9) リサイクル性評価（衝撃強度保持率）

東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度280℃、金型温度80℃の条件で厚さ1/4インチ（ノッチ付）の衝撃試験片を成形し、アイソッド衝撃強度を測定する。成形した試験片の粉碎を行い、再度成形を行った。この操作を繰り返し、5回目に成形した衝撃試験片アイソッド衝撃強度を測定した。

【0133】リサイクル衝撃保持率(%) = (5回リサイクル品の衝撃強度) / (初期衝撃強度) × 100より、リサイクル性を評価した。

【0134】また従来の赤焼を配合した樹脂組成物は一般的に粉碎・繰り返し成形により、成形品表面に液状のブリード物が徐々に現れるという問題点を有していた。そこで5回リサイクル品の表面液状ブリードアウト状態を目視で観察した。

【0135】リサイクル品表面ブリードアウトは、○：ブリード物はほとんど観察されない、×：ブリード物が観察されるの判定で評価を行った。

【0136】参考例1 ポリプロピレンテレフタレートの製造

51のオートクレーブ中にテレフタル酸2.0kg、1,3-プロピレンジコール1.3kgを計量し、オートクレーブ内温180℃に設定した。内温120℃になった時点でテトラブチルチタネート2.0gとモノヒ

ドロキシスズオキシド2.0gを添加した後、内温180℃で1時間攪拌した。その後、2時間かけて250℃に昇温すると同時に、減圧度0.5mmHgまで減圧にした。その後、約1時間反応させ、トルクが一定になった時点で、ポリマーを吐出した。フェノール/テトラクロロエタン=1/1の混合溶媒を用いて25℃で測定した固有粘度は1.3であった。

【0137】参考例2 ポリプロピレンテレフタレート樹脂からなる赤焼高濃度品(E-1)

10 参考例1で製造したポリプロピレンテレフタレート樹脂（以下PPTと略す）100重量部に対して、赤焼（焼化学工業社製”ノーバエクセル”140：平均粒径29.7μ、赤焼5gに純水100mLを加え、オートクレーブ中、121℃で100時間抽出処理し、赤焼をろ過した後ろ液を250mLに希釈し導電率計（横河電機社製、パーソナルSCメーター）を用いて測定した時の導電率200μmS/cm）を43重量部混合し、窒素フローを行いながら、スクリュ径30mm、L/D=45.5の同軸方向回転2軸押出機（日本精鋼社製、TEX-30）を用いて樹脂温度280℃で溶融押出し、PPT樹脂の赤焼高濃度品（赤焼含量30%）(E-1)を製造した。

【0138】参考例3 ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる赤焼高濃度品(E-2)

ポリブチレンテレフタレート樹脂（以下PBTと略す）である東レPBT1100S（東レ（株）製）100重量部に対して、赤焼（焼化学工業社製”ノーバエクセル”140：平均粒径29.7μ、赤焼5gに純水100mLを加え、オートクレーブ中、121℃で100時間抽出処理し、赤焼をろ過した後ろ液を250mLに希釈し導電率計（横河電機社製、パーソナルSCメーター）を用いて測定した時の導電率200μmS/cm）を43重量部混合し、窒素フローを行いながら、スクリュ径30mm、L/D=45.5の同軸方向回転2軸押出機（日本精鋼社製、TEX-30）を用いて樹脂温度280℃で溶融押出し、PBT樹脂の赤焼高濃度品（赤焼含量30%）(E-2)を製造した。

【0139】参考例4 ポリエチレンテレフタレート樹脂からなる赤焼高濃度品(E-3)

40 固有粘度が0.65(25℃、フェノール/テトラクロロエタンの1:1の混合溶媒)のポリエチレンテレフタレート樹脂（以下PETと略す）100重量部に対して、赤焼（焼化学工業社製”ノーバエクセル”140：平均粒径29.7μ、赤焼5gに純水100mLを加え、オートクレーブ中、121℃で100時間抽出処理し、赤焼をろ過した後ろ液を250mLに希釈し導電率計（横河電機社製、パーソナルSCメーター）を用いて測定した時の導電率200μmS/cm）を43重量部混合し、窒素フローを行いながら、スクリュ径30mm、L/D=45.5の同軸方向回転2軸押出機（日本精鋼社製、TEX-30）を用いて樹脂温度280℃で溶融押出し、PET樹脂の赤焼高濃度品（赤焼含量30%）(E-3)を製造した。

精鋼社製、TEX-30) を用いて樹脂温度290℃で溶融押出し、PET樹脂の赤焼高濃度品(赤焼含量30%) (E-3) を製造した。

【0140】参考例5 ポリプロピレンテレフタレート樹脂の赤焼高濃度品(E-4) の製造

参考例1で製造したPPT100重量部、および本発明の範囲外の導電率を有する赤焼(焼化学工業社製、“ノーバレッド”120(平均粒径38μm、導電率1200μS/cm、粒径75μm以上の赤焼含量15%))を30重量部使用した以外は参考例2と同様に行い、PPT樹脂の赤焼高濃度品(E-4) を製造した。

【0141】なお本実施例、比較例で使用した配合剤は下記の通りである。

【0142】参考例6 PBT樹脂

東レPBT1100S(東レ(株) 製) を使用した。

【0143】参考例7 PET樹脂

固有粘度が0.65(25℃、フェノール/テトラクロロエタンの1:1の混合溶媒) のPET樹脂

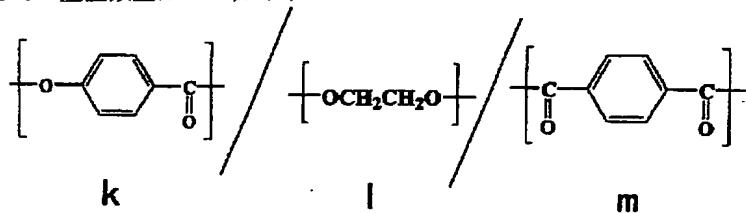
【0144】参考例8 フェノキシ樹脂

フェノキシ樹脂として“フェノートート”YP-50(東都化成(株) 製) を使用した。

【0145】参考例9 ポリフェニレンオキシド(以下PPOと略す)

PPOとしてHPPO-40(大日精化(株) 製) を使用した。

【0146】空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量は6.7%であつ\*



$$k/n = 80/20/20 \text{ (モル比)}$$

【0153】空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量は4.5.5%であった。

【0154】参考例13 フッ素系樹脂

ポリテトラフルオロエチレン(三井・デュポン・フロロケミカル社製“テフロン6J”)

参考例14 シリコーン系化合物

シリコーン樹脂である“DC4-7081”(東レダウコーニング・シリコーン(株) 製) を使用した。

【0155】以下実施例、比較例により本効果を説明するが、本効果はこれら実施例に限定されるものではない。

【0156】なお表中のPPT、PBT、PET量は、赤焼高濃度品(E) 中の樹脂量および赤焼高濃度品以外の樹脂量の合計が100重量部になるように配合した。

\*た。

【0147】参考例10 ポリフェニレンスルフィド(以下PPSと略す)

PPSとしてM-3910(東レ(株) 社製) を使用した。

【0148】空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量は4.8%であった。

【0149】参考例11 フェノール樹脂

フェノールノボラック樹脂であるPR53195(住友デュレズ(株) 製) を使用した。

【0150】空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量は4.2%であった。

【0151】参考例12 液晶ポリエステル

p-アセトキシ安息香酸442.0g(3.2モル)、固有粘度が約0.6d1/gのポリエチレンテレフタレート153.7g(0.8モル)を仕込み、250℃から310℃まで2時間かけて昇温し、次の1時間で0.5mmHgまで減圧し、60分重合し、重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、下記の理論構造式を有するエチレンテレフタレートとp-ヒドロキシ安息香酸単位とからなる液晶ポリエステル樹脂(以下LCPと略す)を得た。

【0152】

【化8】

またガラス繊維は難燃性樹脂組成物中のガラス繊維重量%が30重量%になるように配合した。

【0157】実施例1~8、比較例1、2

PPTに対して表1に示す配合割合で、PET樹脂(C)、空気中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、600℃での重量減量が7.0%以下の樹脂(D) および参考例2~5で製造した赤焼高濃度品(E) を混合し、スクリュ径3.0mm、L/D4.5.5の同方向回転2軸押出機(日本製鋼社製、TEX-30:スクリュは2条ネジで相互の噛み合い3.5mmの2本のスクリュを使用し、L/D=4の45度に傾いた10枚のニーディングディスクからなるスクリュエレメントを順逆の順番で設け、さらに逆フルフライエレメントを設けた混練力の強いスクリュ形状)を用いて樹脂温度290℃で溶融押出した。得られたペレットを乾燥後、射出成形(シリンドー温度280℃、金型温度80

℃) によりASTMD-638、D-256、D-648に規定されている引張試験片、衝撃試験片、荷重たわみ試験片およびUL94に基く難燃性評価用試験片(1/32")を調製した。

【0158】なお実施例2では赤磷高濃度品を用いずに、赤磷パウダー("ノーバエクセル140")を窒素フロー下で製造した。

【0159】また比較例1では参考例5で製造した本発明の範囲外の導電率を有する赤磷からなる赤磷高濃度品を使用した。

【0160】比較例2、3では参考例3、4で製造した

PBTあるいはPETの赤磷高濃度品を使用した。

【0161】各サンプルの1/32"の難燃性、引張強度、衝撃強度、荷重たわみ温度、結晶化速度、成形品の表面外観、湿熱処理による衝撃強度保持率および湿熱処理による表面ブリードアウト状態、さらにリサイクル試験による衝撃強度保持率およびリサイクル処理による表面状態を観察した。配合組成および一連の結果を表1に示す。

【0162】

【表1】

表1	配 合 组			難燃性			機 械 特 性			成 形 性			温 热 特 性			リサイクル性	
	(A)	(B)	(C)	(D)	ガラス	テフ	シリ	引張	衝撃	荷重	たわみ	成形品	衝撃	表面	耐熱	表面	耐熱
	種類	赤焼高濃度品 (重量比)	PET	キジ橋	種類	重量 部	燃焼時間 (燃焼時 間)	強度 (MPa)	強度 (J/回)	温度 (℃)	下限圧 (MPa)	表面状態	強度 保持率 (%)	プリー ド強度 保持率 (%)	表面 強度	耐熱 度	
実施例1	PPT 89.5 (PPT:10.5, 赤焼:4.5)	E-1 15	-	-	-	-	45	0.2	(10.0)	2.0	149	95	205	1.3	○	57	○
実施例2	PPT 100 /-/-/40 (4.5)	-	-	-	-	-	45	0.2	(20.0)	1.5	139	85	204	1.5	○	50	△
実施例3	PPT 93 (PPT:7, 赤焼:3)	E-1 10	20	-	フル樹脂	10	55	0.2	(7.0)	2.7	151	96	210	1.0	○	60	○
実施例4	PPT 93 (PPT:7, 赤焼:3)	E-1 10	-	10	PPO	20	55	0.2	(6.0)	2.0	153	95	210	1.5	○	65	○
実施例5	PPT 93 (PPT:7, 赤焼:3)	E-1 10	20	10	-	-	55	0.2	(5.0)	2.7	150	96	210	1.0	○	70	○
実施例6	PPT 93 (PPT:7, 赤焼:3)	E-1 10	-	LCP	20	55	0.1	(6.0)	1.8	157	105	215	1.2	○	72	○	
実施例7	PPT 93 (PPT:7, 赤焼:3)	E-1 10	-	PPS	20	55	0.1	(7.2)	1.7	160	102	214	1.5	○	74	○	
比較例1	PPT 89.5 (PPT:10.5, 赤焼:4.5)	E-4 15	-	-	-	-	45	0.2	(25.0)	2.6	142	90	206	1.7	△	35	×
比較例2	PPT 89.5 (PBT:10.5, 赤焼:4.5)	E-2 15	-	-	-	-	45	0.2	(150)	1.8	147	95	210	1.2	○	30	×
比較例3	PET 89.5 (PET:10.5, 赤焼:4.5)	E-3 15	15	-	-	-	45	0.2	(20.0)	5.6	152	95	220	1.8	×	25	×
																20	×

【0163】実施例1よりポリプロピレンテレフタレート樹脂に特定導電率の赤焼を配合すると、難燃性に優れ、結晶化特性、機械特性、成形性に優れ、さらに湿熱特性、リサイクル性に優れた樹脂組成物が得られることがわかる。

【0164】実施例1と比較例1から、赤焼の中でも、特定導電率の赤焼を使用した実施例1では、特に耐湿熱 50

特性およびリサイクル性が顕著に向かることがわかる。また燃焼時間、結晶化特性、機械特性、成形性も向上する傾向が認められる。

【0165】また実施例1と実施例2の比較から、赤焼高濃度品を用いた実施例1では、燃焼時間が短く、結晶化特性、機械特性、成形性が向上し、リサイクル試験による表面プリードも改良される傾向が認められる。

【0166】また実施例3～7ではP E Tおよび/またはフェノキシ樹脂あるいは空気中での加熱重量減量が70%以下の樹脂を配合すると、難燃性が特異的に向上するとともに、機械特性が向上することがわかる。またこれらの樹脂を配合することで湿熱処理時の衝撃強度保持率が向上し、表面ブリードアウトが低減され、さらにリサイクル性も向上することがわかる。

【0167】また比較例2、3ではP P T樹脂の代わりにP B T樹脂、P E T樹脂を使用した。

【0168】P B T樹脂に特定導電率の赤磷を配合しても、難燃性は最も劣るH Bであり、結晶化速度は速いものの、成形品の表面外観に劣ることがわかる。また湿熱処理による衝撃強度保持率に劣り、湿熱処理によりブリード物が観察される。またリサイクル性に劣ることがわかる。

【0169】P E T樹脂に特定導電率の赤磷を配合すると難燃性は得られるものの、結晶化速度が遅く、成形性に劣る材料となる。さらに耐湿熱特性やリサイクル性は劣悪であることがわかる。

【0170】以上のように本発明のポリプロピレンテレ\*20

\* フタレート樹脂からなる難燃性樹脂組成物は、高度な難燃性を有するだけでなく、優れた成形性、優れた機械特性（強度、衝撃）、耐熱性、耐湿熱特性（衝撃強度保持率、耐ブリードアウト特性）、リサイクル性（リサイクルによる衝撃強度保持率、耐ブリードアウト特性）に優れ、機械機構部品、電気電子部品または自動車部品の要求特性を満足する材料である。特に金属との接触面を有し、かつ過酷な高温、高電圧条件下で使用されることから、コネクター、コイルボビン、リレー、スイッチ、フライバックトランジスト、フォーカスケース部品は高度な難燃性、機械特性、耐熱性、成形性、耐湿特性、リサイクル性が要求されるが、本発明の難燃性樹脂組成物はこれらの用途に好適である。

#### 【0171】

【発明の効果】 (1) 本発明の特定導電率の赤磷を含有した本発明のポリプロピレンテレフタレート樹脂からなる難燃性樹脂組成物は、従来公知の他の赤磷含有難燃性樹脂組成物に比べ、高度な難燃性を有するだけでなく、優れた成形性、機械特性（強度、衝撃）、耐熱性を有しており、耐湿熱特性、リサイクル性に優れる。

---

#### フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
 C 08 L 101/00  
 // (C 08 L 67/02  
 71:12  
 101:00  
 27:12  
 83:04  
 81:02)

#### 識別記号

F I  
 C 08 L 101/00

テーマコード（参考）

F ターム(参考) 4J002 BD14Z BD15Z BD16Z CC04Y  
 CF05W CF06X CF06Y CF18Y  
 CG01Y CH06Y CH08X CN01Y  
 CP03Z DA017 DA056 DE137  
 DE147 DE237 DG047 DJ007  
 DJ037 DJ047 DJ057 DL007  
 FA017 FA037 FA047 FA087  
 FD116 FD136 FD200 GN00  
 GQ00